

27 SEP 2004
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/03702

18.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月28日

出願番号

Application Number:

特願2002-090986

[ST.10/C]:

[JP2002-090986]

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

PCT

出願人

Applicant(s):

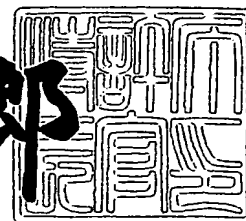
住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3023823

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154172

【提出日】 平成14年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 59/32

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 藤木 徹

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 森 俊樹

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 内藤 茂樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物及び該組成物を有効成分とする接着性フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

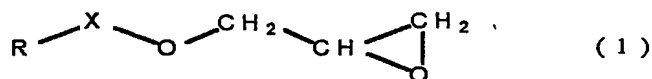
下記 (A) および (B) 成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物

(A) : アルキル置換基を有するフェノールノボラック、脂肪族二重結合を含む脂肪族化合物のフェニール付加物、および、脂肪族二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物から選ばれる少なくとも 1 種類のフェノール樹脂

(B) : 下記 (b₁) と (b₂) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

(b₁) エチレン

(b₂) 下記一般式 (1) で表される単量体



(式中、R は脂肪族二重結合を有する炭素数 2 ～ 18 の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。X は単結合またはカルボニル基を表す。)

【請求項 2】

アルキル置換基を有するフェノールノボラックが、炭素数 2 ～ 20 のアルキル基を置換したフェノールとホルマリンとの縮合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

(b₂) 成分に由来する単量体単位の含有量が (B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 100 重量部に対して、1 ～ 30 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

(B) 成分が、(b₁) 成分と、(b₂) 成分と、下記 (b₃) 成分とを重合して得られる共重合体であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(b₃) 成分：エチレンと共重合可能な官能基を有し、エポキシ基とは反応し得る官能基を有しない単量体であって、(b₁) および (b₂) 成分とは異なる単量体

【請求項 5】

(b₁) 成分に由来するエチレン単位の含有量が、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 100 重量部に対し、30～75 重量部であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) 成分および (B) 成分の重量比率が、 $(A)/(B) = 4/96 \sim 50/50$ であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物と下記 (C) 成分とを含有する接着剤。

(C)：有機溶媒及び／又は水

【請求項 8】

(C) 成分 100 重量部に対する (A) および (B) 成分合計重量が 10～150 重量部であることを特徴とする請求項 7 に記載の接着剤。

【請求項 9】

請求項 1～6 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を接着剤層として含有する接着性フィルム。

【請求項 10】

熱硬化性樹脂組成物として請求項 7 又は 8 に記載の接着剤を用い、該接着剤を支持基材に塗工した後、(C) 成分を乾燥して得られる請求項 9 に記載の接着性フィルム。

【請求項 11】

請求項9または10に記載の接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化して得られる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノール樹脂と、エポキシ基含有エチレン系共重合体とからなる熱硬化性樹脂組成物；該組成物と溶媒とからなる接着剤；該組成物を接着剤層として含有する接着性フィルム；該接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化して得られる積層体に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、電気・電子部品の分野では、軽薄、短小化が進められており、半導体封止材料、太陽電池やEL（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシート、基板間の層間絶縁層などの電気・電子部品用接着剤としては、ハンダ等に対する耐熱性（以下、ハンダ耐熱性という）に加え、低弾性率、薄膜化が求められている。そして、電気・電子部品の製造工程を簡略化するために、接着剤の硬化前の形態としては、ドライフィルム状であることが求められている。

一方、フェノール樹脂とエポキシ基含有エチレン系共重合体とを混合してなる熱硬化性樹脂組成物が脆性破損に対して強靱な硬化物を与えることが特開昭53-126053号公報に開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、フェノール樹脂として一般的なフェノールノボラックを用い、これにエポキシ基含有エチレン系共重合体を混合して得られた組成物を得、有機溶媒に溶解したのち、支持基材に塗工して有機溶媒を留去することにより接着性フィルムを得たところ、該接着性フィルムは不透明であり、フィルム加工性が十分ではないことが明らかになった。続いて、該接着性フィルムに被着体として電気・電子部品を積層し熱硬化して接着したところ、得られた積層体のハンダ耐熱

性が不十分であることも明らかになった。

本発明の目的は、フィルム加工性に優れた、フェノール樹脂とエポキシ基含有エチレン系共重合体とからなる熱硬化性樹脂組成物；被着体との接着性に優れた、該組成物を接着剤層として含有する接着性フィルム；ハンダ耐熱性に優れた、該接着性フィルムと被着体とを積層し熱硬化して得られる積層体を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のフェノール樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物が、かかる課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

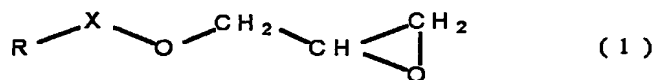
すなわち、下記（A）および（B）成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物；

（A）：アルキル置換基を有するフェノールノボラック、脂肪族二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物、および、脂肪族二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物から選ばれる少なくとも1種類のフェノール樹脂。

（B）：下記（b₁）と（b₂）とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

（b₁）エチレン

（b₂）下記一般式（1）で表される単量体



（式中、Rは脂肪族二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。Xは単結合またはカルボニル基を表す。）

【0005】

該組成物と溶媒とからなる接着剤；該組成物を接着剤層として含有する接着性フィルム；該接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化して得られる積層体である。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる（A）成分は、アルキル置換基を有するフェノールノボラック、脂肪族二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物、および、脂肪族二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物から選ばれる少なくとも1種類のフェノール樹脂である。

【 0 0 0 7 】

ここで、アルキル置換基を有するフェノールノボラックとは、通常、炭素数2～20程度のアルキル基を少なくとも1個置換したフェノールと、炭素数1～4程度のアルデヒドとの縮合物である。

フェノールに置換されるアルキル基としては、例えば、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、脂環式アルキル基などが挙げられ、具体的には、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデカニル基、n-オクタデシル基、n-ドデシル基などの直鎖状アルキル基；イソプロピル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基などの分岐状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの脂環式アルキル基などが挙げられる。

フェノールに置換されるアルキル基としては、中でも、炭素数4～18程度のアルキル基が好ましい。

【 0 0 0 8 】

炭素数1～4程度のアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド、グリオキシル酸、パラホルムアルデヒドなどの炭素数1～4程度のアルデヒドが挙げられ、中でもホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラホルムアルデヒドが好ましく、とりわけ、ホルムアルデヒドが好適である。

【 0 0 0 9 】

得られる硬化物が相溶性を示す限り、本発明のアルキル置換基を有するフェノールノボラックとして、無置換のフェノールを共重合させてもよいが、フェノールノボラックとして無置換のフェノールを実質的に含有しないことが好ましい。

本発明のアルキル置換基を有するフェノールノボラックは、通常、アルキル置換基を有するフェノールを2～5程度有するフェノールノボラックを主成分とするものである。

アルキル置換基を有するフェノールノボラックとして、例えば、「ヒタノール1501（登録商標）」（日立化成（株）製）、「タッキロール101（登録商標）」（田岡化学工業（株）製）、「タマノール7508（登録商標）」（荒川化学工業（株）製）などの市販のアルキル置換基を有するフェノールノボラックを用いてもよい。

【0010】

脂肪族二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物とは、ポリブタジエンなどの共役ジエン化合物の単独重合物や、 α -オレフィンと共役ジエン化合物との共重合物などの脂肪族二重結合を含む脂肪族化合物にフェノール、クレゾール、レゾルシン、前記アルキル置換基を有するフェノール等のフェノール類を反応させたものである。フェノール類としては、中でもフェノールが好適である。

脂肪族二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物として、例えば、日石特殊フェノール樹脂「PP」シリーズ（日本石油化学（株）製）、日石特殊フェノール樹脂「DPP」シリーズ（日本石油化学（株）製）、日石特殊フェノール樹脂「DPA」シリーズ（日本石油化学（株）製）などが市販されている。

【0011】

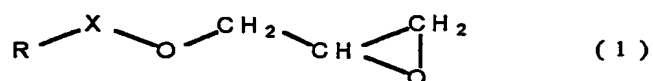
脂肪族二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物とは、セスキテルペンなどのテルペン系樹脂などの脂肪族二重結合を含む脂環式化合物にフェノール類を反応させたものである。フェノール類としては、中でもフェノールが好適である。

脂肪族二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物として例えば、「Y P-90LL」（ヤスハラケミカル（株）製）などが市販されている。

脂肪族二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物としては、ポリブタジエンとテルペン系樹脂との混合物等とフェノールとの反応生成物なども含まれる。

【0012】

本発明に用いられる (B) 成分とは、エチレン (b_1) と、下記一般式 (1)



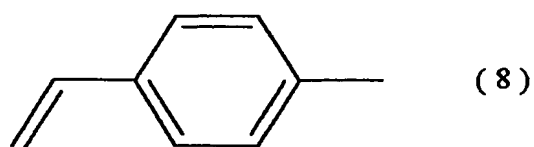
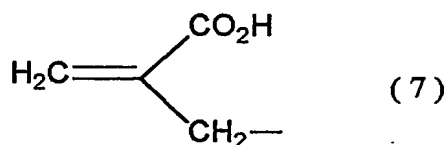
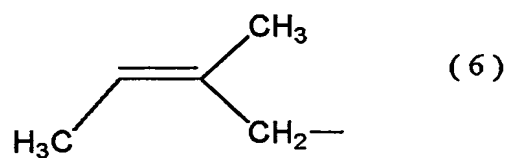
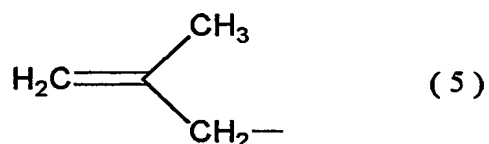
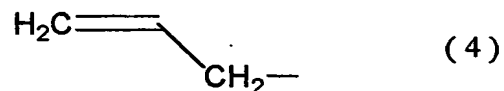
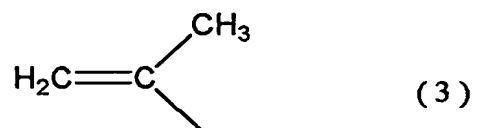
(式中、Rは脂肪族二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。

Xは単結合またはカルボニル基を表す。)

で表される単量体 (b_2) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体である。

【0013】

ここで、一般式 (1) に記載されているRとしては、例えば、下記式 (2) ～ (8) などの置換基が挙げられる。



【 0 0 1 4 】

一般式 (1) に記載されている X は、一般式 (1) 中の酸素原子と置換基 R が直接結合した単結合や、カルボニル基を表す。

(b₂) 成分を具体的に例示すれば、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、およびスチレン-p-グリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテルならびにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートお

よびイタコン酸グリシジルエステル等の不飽和グリシジルエステル等が挙げられる。

【0015】

(B) 成分における (b_2) 成分単位の含有量としては、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 100 重量部に対して、通常、(b_2) 成分単位が 1～30 重量部程度である。(b_2) 成分単位が 1 重量部以上であると、得られる接着性フィルムの接着性が向上する傾向にあることから好ましく、30 重量部以下であると、(B) 成分としての機械的強度が向上する傾向にあることから好ましい。

また、(b_1) 成分の含有量としては、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 100 重量部に対し、(b_1) 成分が 30～99 重量部程度であることが好ましい。

【0016】

(B) 成分には、(b_1) 成分および (b_2) 成分に加えて、(b_1) 成分および (b_2) 成分とは異なる単量体であって、ビニル基、アルキレン基などのエチレンと共重合可能な官能基を有する単量体（以下、(b_3) 成分という）を重合させてもよい。尚、(b_3) 成分には、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) や酸無水物基 ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$) などのエポキシ基と反応し得る官能基を含有してはならないが、エステル基はエポキシ基と反応しないことから含有していてもよい。

【0017】

(b_3) 成分の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル及びメタクリル酸イソブチル等の炭素数が 3～8 程度のアルキル基を有する α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル；酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、イソノナン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の炭素数 2～8 程度のカルボン酸を有するビニルエステル；プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどの炭素

数 3 ～ 2 0 程度の α - オレフィン ; ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンなどのジエン化合物 ; 塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのビニル化合物などが挙げられる。

(b_3) 成分としては、中でも、プロピレン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸メチルが好適である。

【 0 0 1 8 】

(B) 成分における (b_3) 成分の含有量としては、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 1 0 0 重量部に対して、通常、0 ～ 7 0 重量部程度であり、中でも、5 ～ 6 0 重量部程度が好ましい。この含有量が、7 0 重量部以下であると、高圧ラジカル法等により (B) 成分を容易に製造し得る傾向にあることから好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明における (B) 成分は、ブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体のいずれであってもよく、例えば、特許第 2 6 3 2 9 8 0 号公報記載のプロピレン・エチレンブロック共重合体に (b_2) 成分をグラフトさせた共重合体、特許第 2 6 0 0 2 4 8 号公報記載のエチレン・エポキシ基含有モノマー共重合体に α , β - 不飽和カルボン酸エステルをグラフトさせた共重合体等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

本発明における (B) 成分の製造方法としては、例えば、原料となる単量体を、エチレンおよびラジカル発生剤の存在下に、5 0 0 ～ 4 0 0 0 気圧程度、1 0 0 ～ 3 0 0 $^{\circ}$ C 程度、適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下又は不存在下に共重合させる方法 ; ポリエチレン系樹脂に (b_2) 成分などの原料となる単量体をラジカル発生剤とともに混合し、押出機中で熔融グラフト共重合させる方法などが挙げられる。ここで、ポリエチレン系樹脂とは、(b_1) 成分の単独重合体、あるいは (b_3) 成分と (b_1) 成分とからなる共重合体などである。

【 0 0 2 1 】

本発明の (B) 成分としては、JIS K7210 に準拠して測定した MFR (メルト

フローレート) が、通常、190℃、2.16kg荷重で30～1000g/10分程度であり、とりわけ50～500g/10分程度であることが好ましい。MFRが30以上の場合は得られる熱硬化性樹脂組成物の流動性が向上し、被着体の表面に凹凸部があってもそれを容易に埋め込む傾向にあることから好ましい。また、1000以下の場合には、得られる熱硬化性樹脂組成物のハンダ耐熱性が向上する傾向にあることから好ましい。

【0022】

(B)成分として、例えば、「ボンドファースト(登録商標)」シリーズ(住友化学工業(株)製)、「セポルジョンG(登録商標)」シリーズ(住友精化(株)製)、「レクスパールRA(登録商標)」シリーズ(日本ポリオレフィン(株)製)などの市販品を使用することができる。

【0023】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)成分と(B)成分を混合してなるものであり、本発明に用いられる(A)成分と(B)成分とは、通常、相溶性を示す。

熱硬化性樹脂組成物における(A)成分および(B)成分の重量比率としては、通常、 $(A)/(B) = 4/96 \sim 50/50$ 程度である。

また、熱硬化性樹脂組成物には、(A)および(B)成分の硬化反応を促進させるため、アミン化合物、イミダゾール類、有機リン化合物などのエポキシ樹脂の硬化促進剤を含有させてもよい。

【0024】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、上記(A)成分と(B)成分とをドライブレンドしてもの；(C)成分として有機溶媒及び／又は水を用い、(A)成分と(B)成分と(C)成分とを混合させて得られる接着剤などが挙げられる。

ここで、本発明の接着剤について説明する。本発明の接着剤に含有される(C)成分は、有機溶媒及び／又は水であり、有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタ

ノール、ブタノール、ポリエチレングリコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコールなどのアルコール類、塩化メチレンなどの塩素化炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素などが挙げられる。

(C) 成分としては、2種類以上の(C)成分を使用してもよい。

(C) 成分が有機溶媒である場合、芳香族炭化水素およびケトン類が好適に用いられる。

【0025】

(C) 成分として、水を使用する場合、(A) および (B) 成分を分散させ、熱硬化性樹脂組成物としての保存安定性を向上せしめるために、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの乳化分散剤を併用することが好ましい。

【0026】

接着剤の製造方法としては、例えば、(A) および (B) 成分をそれぞれ (C) 成分に溶解または分散したのち、混合する方法、(A) および (B) 成分を一括して (C) 成分に溶解または分散する方法、乳化重合によって (A) および／または (B) 成分の水性エマルジョンを製造し、(A) および (B) 成分の乳化水溶液の混合物を製造する方法などが挙げられる。

【0027】

接着剤には、無機フィラー、顔料、酸化防止剤、加工安定剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を含有していてもよい。但し熱硬化性樹脂組成物が無機フィラーを含有する場合、無機フィラーの含有量は (A) および (B) 成分の合計 100 重量部に対して 70 重量部以下が好ましい。

尚、接着剤として用いられる (A) 成分および (B) 成分のそれぞれ分子量としては、通常、接着剤として均一溶解することが可能で、しかも、塗布が可能な粘度を与える分子量である。

【0028】

本発明の接着剤における (A) および (B) 成分の合計重量としては、(C)

成分100重量部に対して、通常、10～150重量部である。(A)および(B)成分の合計が10重量部以上であると、本発明の熱硬化性樹脂組成物の支持基材に対する塗工性が優れる傾向にあり、(A)および(B)成分の合計が150重量部以下の場合、(A)、(B)および(C)成分からなる組成物の粘度が低下して、該接着剤を支持基材に塗工した際の塗工性に優れる傾向にあることから、好ましい。

【0029】

本発明の接着性フィルムは、熱硬化性樹脂組成物を接着剤層として含有するものであり、接着性フィルムの製造方法としては、例えば、(I)本発明の熱硬化性樹脂組成物をTダイス押出機などでフィルム状に押出成形する方法、(II)本発明の熱硬化性樹脂組成物をTダイス押出機などで支持基材にフィルム状に押出成形する方法、(III)本発明の接着剤を、塗料の如く、被着体に塗工して、被着体の上に接着性フィルムを製造する方法、(IV)本発明の接着剤を支持基材上に塗布、乾燥して(C)成分を除去することにより、支持基材の上に接着性フィルムを製造する方法、などが挙げられる。中でも、電気・電子部品用には、(IV)で得られる接着性フィルムが好適である。

【0030】

尚、本発明に記載されている支持基材とは、例えば、4-メチルー1-ペンテン共重合体からなるフィルムなどのポリオレフィン系フィルム、離型紙および離型ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどが挙げられる。

本発明の接着性フィルムの厚さとしては、約3 μ m程度以上であれば、接着性に優れる傾向があり、好ましくは3～100 μ m程度、とりわけ好ましくは3～50 μ m程度である。

【0031】

接着性フィルムの製造方法として前記の(IV)：接着剤を支持基材に塗布、乾燥する方法についてさらに詳しく説明すると、例えば、リバースロールコーター、グラビアコーター、マイクロバーコーター、キスコーター、マイヤーバーコーター、エアナイフコーターなどのロールコーター、ブレードコーターなどを塗布したのち、そのまま静置したり、加熱送風オープンなどで乾燥する方法などが

挙げられる。

中でも、ロールコーターを用いて接着性フィルムを製造すると、薄膜から厚膜に至るまで膜の厚さを容易に制御し得ることから好適である。

【0032】

本発明の積層体は、本発明の接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化してなる積層体であり、具体的には、被着体に本発明の接着剤を塗工し、溶媒を除去して接着剤層を形成したのち、必要に応じて、該被着体とは異なる被着体を積層してなる積層体；本発明の接着性フィルムの接着剤層に被着体を積層し、熱硬化したのち支持基材を剥離してなる積層体；本発明の接着性フィルムの接着剤層に被着体を積層し、支持基材を剥離したのち、必要に応じて、該被着体とは異なる被着体を積層したのち、熱硬化してなる積層体などが挙げられる。

【0033】

積層体を製造する際の熱硬化条件としては、通常、 $100^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $120\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度にて、約10分～3時間程度熱硬化する。熱硬化の温度が 120°C 以上であるとハンダ耐熱性を得るまでの熱硬化時間が短縮される傾向にあるので好ましく、また、 300°C 以下であると本発明の接着剤の熱劣化が少なく好ましい。

また、熱硬化する際に、加熱可能なプレス機を用いて、 $0\sim 6\text{MPa}$ で加圧してもよい。

【0034】

積層体に用いられる被着体の材料とは、例えば、本発明の接着性フィルムと接着し得る材料である。具体的には、例えば、金、銀、銅、鉄、錫、鉛、アルミニウム、シリコンなどの金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料；紙、布などのセルロース系高分子材料、メラミン系樹脂、アクリル・ウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン・アクリロニトリル系共重合体、ポリカーボネート系樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの合成高分子材料等が挙げられる。

【0035】

被着体の材料として、異なる2種類以上の材料を混合、複合してもよい。また

、積層体が本発明の接着性フィルムを介して、異なる2つの被着体が接着してなるものである場合、2つの被着体を構成する材料は、同じ種類の材料でも異なる種類の材料のいずれでもよい。

被着体の性状としては特に限定されないが、例えば、フィルム状、シート状、板状、繊維状などが挙げられる。

また、被着体には、必要に応じて、離型剤、メッキなどの被膜、本発明以外の樹脂組成物からなる塗料による塗膜、プラズマやレーザーなどによる表面改質、表面酸化、エッチングなどの表面処理等を実施してもよい。

被着体として、合成高分子材料および金属の複合材料である集積回路、プリント配線板などの電子・電気部品等が好ましく用いられる。

【0036】

【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

(A)、(B)および(D)成分は以下を使用した。なおMFR(メルトフローレート)はJIS-K7210に準拠し、190℃、2160g荷重の条件下で測定した値を示した。

【0037】

<(A)成分>

A-1: 田岡化学工業(株)製「タッキロール 101」、

炭素数11のアルキル基が置換されたフェノールを主成分とする
アルキル基置換フェノールノボラック樹脂

A-2: 荒川化学工業(株)製「タマノル 7508」、

アルキル基置換フェノールノボラック樹脂

A-3: 日本石油化学(株)製「PP-700-MX60」

液状ポリブタジエンのフェノール変性物、

60重量%キシレン/メチルエチルケトン溶液

A-4: 荒川化学工業(株)製「タマノル 759」、

フェノールノボラック樹脂

【0038】

< (B) 成分 >

B-1 : 住友化学工業 (株) 製 エチレン-アクリル酸メチル-グリシジル
メタクリレート共重合体、
グリシジルメタクリレート含有量 5.4 重量%、
アクリル酸メチル含有量 26.9 重量%、
(MFR = 253 g / 10 分)

B-2 : 住友化学工業 (株) 製 エチレン-アクリル酸メチル-グリシジル
メタクリレート共重合体、
グリシジルメタクリレート含有量 11.2 重量%、
アクリル酸メチル含有量 26.2 重量%、
MFR = 230 g / 10 分

【0039】

< (D) 成分 : 硬化促進剤 >

D-1 : 四国化成工業 (株) 製 「キュアゾール 2E4MZ」、
2-エチル-4-メチルイミダゾール

【0040】

(1) (A) 成分含有溶液 ((A) 成分と (C) 成分の混合物) の調製

< (A-1) 溶液の調製 >

(A-1) 成分 20 重量部およびトルエン 80 重量部をフラスコに取り、80℃で保温しながら1時間攪拌溶解して、20 重量%の (A-1) 成分を含有したトルエン溶液を得た。

< (A-2) 溶液の調製 >

(A-2) 成分 20 重量部およびアセトン 80 重量部をフラスコに取り、80℃で保温しながら1時間攪拌溶解して、20 重量%の (A-2) 成分を含有したアセトン溶液を得た。

< (A-3) 溶液の調製 >

(A-3) 成分 20 重量部およびメチルエチルケトン 80 重量部をフラスコに取り、80℃で保温しながら1時間攪拌溶解して、20 重量%の (A-3) 成分

を含有したメチルエチルケトン溶液を得た。

< (A-4) 溶液の調製 >

市販されている 60 重量%の (A-4) 成分を含有したキシレン/メチルエチルケトン溶液、PP-700-MX60 を使用した。

【0041】

(2) (B) 成分含有溶液 ((B) 成分と (C) 成分の混合物) の調製

< (B-1) 溶液の調製 >

(B-1) 成分 30 重量部およびトルエン 70 重量部をフラスコに取り、80℃で保温しながら 1 時間攪拌溶解して、30 重量%の (B) 成分を含有したトルエン溶液を得た。

< (B-2) 溶液の調製 >

(B) 成分 30 重量部およびトルエン 70 重量部をフラスコに取り、80℃で保温しながら 1 時間攪拌溶解して、30 重量%の (B) 成分を含有したトルエン溶液を得た。

【0042】

(3) (D) 成分含有溶液 ((D) 成分と (C) 成分の混合物) の調製

< (D-1) 溶液の調製 >

(D-1) 成分 20 重量部およびトルエン 80 重量部をフラスコに取り、80℃で保温しながら 1 時間攪拌溶解して、20 重量%の (D-1) 成分を含有したトルエン溶液を得た。

【0043】

(実施例 1～11 および比較例 1)

(4) 接着剤の製造例

上記 (1)、(2) および (3) によって得られた (C) 成分に溶解された (A) 成分 ([A-1～A-4])、(C) 成分に溶解された (B) 成分 ([B-1～B-2]) および (C) 成分に溶解された (D) 成分 ([D-1]) を、(表 1～3 に記載の混合比率 (固形分、重量部) で、室温にて 10 分間攪拌・混合することにより、接着剤を得た。尚、混合比率 (固形分、重量部) とは、(A) 成分、(B) 成分および (D) 成分のみの重量比を表し、(C) 成分の重量比は

反映されていない。また、混合比率(%)とは、(C)成分を含めた(A)～(D)の各成分の重量百分率を表す。

【0044】

(5) 接着性フィルム(接着前)の製造例

(I) : 上記(4)によって得られた接着剤を、マイヤーバーコーターを用いて支持基材として離型ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(ユニチカ(株)製「FF-50」、片面離型処理PETフィルム、支持基材の厚さ 50 μm)の離型処理面に塗布し、90℃のオーブンにて3分間乾燥させることにより、支持基材と接着剤層との2層からなる接着性フィルムを得た。なお、接着剤を塗工する量を調整することにより、接着剤層の厚さが4 μm 、8 μm および20 μm の3種類の接着性フィルムを製造した。ハンダ耐熱性試験には、接着剤層の厚さが20 μm の接着性フィルムを供した。

【0045】

(6) 接着性フィルム(接着前)の製造例(II)

上記(4)によって得られた接着剤を、マイヤーバーコーターを用いて支持基材としてポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(三菱化学(株)製「DIAFOIL T600E50 W07」、両面コートPETフィルム、支持基材の厚さ 50 μm)の片面に塗布し、90℃のオーブンにて3分間乾燥させることにより、接着性フィルムを得た。なお、接着剤を塗工する量を調整することにより、接着剤層の厚さが4 μm 、8 μm および20 μm の3種類の接着性フィルムを製造した。剥離試験には、接着剤層の厚さが20 μm の接着性フィルムを供した。

【0046】

(7) フィルム加工性

上記(5)および(6)にて得られた、接着性フィルムの外観を目視にて観察した。結果を表1～3にまとめた。

尚、接着性フィルム外観観察の判定は下記の基準に従った。

○ : 接着性フィルムが透明であるもの

× : 接着性フィルムが不透明であるもの。

【0047】

(8) 積層体の製造例およびハンダ耐熱試験

上記(5)にて得られた、接着剤層の厚さが $20\mu\text{m}$ の接着性フィルム(2層)の接着剤層の面と、プリント配線板(松下電工(株)製 片面銅張り積層板 R-1705 (FR4 プリント配線板))の配線パターンの面とを積層し、ラミネーター(大成ラミネーター(株)製「ファーストラミネーター VA-700」)を用いて上下ロール温度 100°C 、線圧 14.5kg/cm 、速度 0.5m/分 の条件にて熱圧着した。続いて熱プレスを用いて 100°C 、 2MPa の条件下、10分間熱圧着した。さらに熱プレスを用いて 180°C 、 2MPa の条件下、60分間熱硬化させた後、積層体表面の離型PETフィルムを剥がして積層体を得た。

【0048】

得られた積層体を、タバイエスベック製 SOLDERABILITY TESTER EST-11を用い、 260°C のハンダ浴へ10秒間浸漬した。これを1サイクルとして6サイクル繰返し後、表面外観を目視観察した。結果を表1～3にまとめた。

尚、ハンダ耐熱試験の判定は下記の基準に従った。

- ：熱硬化した接着剤層の外観に異常(剥離、膨れ)がなく、ハンダもぐりがないもの
- ×：熱硬化した接着剤層の外観に異常(剥離、膨れ)がある、またはハンダもぐりがあるもの

【0049】

(9) 積層体の製造例および剥離試験

上記(6)にて得られた、接着性フィルムの接着剤層の面と、樹脂付銅箔およびプリント配線板(松下電工(株)製 片面銅張り積層板 R-1705 (FR4 プリント配線板))の非配線パターンの面とを積層し、ヒートシールテスター(テスター産業(株)製「ヒートシールテスター TP-701-B」)を用いて上下バーから、 180°C 、 0.1MPa (ゲージ圧力)の圧力で60分間ヒートシールし、積層体を得た。得られた積層体を温度 23°C 、相対湿度 50% の条件下に

て1時間状態調製した後、積層体から10mm幅×100mm長さ（接着長さ25mm）の試験片を切り出し、温度23℃、相対湿度50%の条件下にて、剥離速度50mm/秒、剥離角度90°で剥離試験を実施した。結果を表1～3にまとめた。

【0050】

【表1】

		実施例			
		1	2	3	4
混合 比率 (重量)	A-1 (部)	4	6	8	—
	A-2 (部)	—	—	—	8.8
	A-3 (部)	—	—	—	—
	A-4 (部)	—	—	—	—
	B-1 (部)	100	100	100	100
	B-2 (部)	—	—	—	—
	D-1 (部)	—	—	—	0.08
混合 比率 (%)	(A) 成分	1.1	1.7	2.1	2.3
	(B) 成分	28.3	27.5	26.8	26.5
	(C) 成分	70.6	70.8	71.2	71.2
	(D) 成分	—	—	—	0.0
剥離 試験	樹脂付銅箔 (N/10mm)	4.4	4.4	12.3	11.9
	FR4 (N/10mm)	14.1	13.3	16.4	12.3
ハンダ耐熱試験		○	○	○	○
フィルム加工性		○	○	○	○

【0051】

【表 2】

		実施例			
		5	6	7	8
混合 比率 (重量)	A-1 (部)	—	—	—	—
	A-2 (部)	—	—	—	—
	A-3 (部)	18.8	18.8	25	31.3
	A-4 (部)	—	—	—	—
	B-1 (部)	100	100	100	100
	B-2 (部)	—	—	—	—
	D-1 (部)	—	1.88	—	—
混合 比率 (%)	(A) 成分	5.2	5.0	6.7	8.1
	(B) 成分	27.4	26.7	26.7	25.9
	(C) 成分	67.4	67.7	66.7	65.9
	(D) 成分	—	0.5	—	—
剥離 試験	樹脂付銅箔 (N/10mm)	9.6	6.9	29.4	37.9
	FR4 (N/10mm)	10.3	9.2	41.0	41.9
ハンダ耐熱試験		○	○	○	○
フィルム加工性		○	○	○	○

【0052】

【表 3】

		実施例			比較例
		9	10	11	1
混合 比率 (重量)	A-1 (部)	—	—	—	—
	A-2 (部)	—	—	—	—
	A-3 (部)	12.5	18.8	25	—
	A-4 (部)	—	—	—	5
	B-1 (部)	—	—	—	100
	B-2 (部)	100	100	100	—
	D-1 (部)	—	—	—	—
混合 比率 (%)	(A) 成分	3.5	5.2	6.7	1.4
	(B) 成分	28.2	27.4	26.7	27.9
	(C) 成分	67.2	67.4	66.7	70.7
	(D) 成分	—	—	—	—
剥離 試験	樹脂付銅箔 (N/10mm)	5.4	7.1	7.0	13.0
	FR4 (N/10mm)	12.0	12.3	11.9	15.4
ハンダ耐熱試験		○	○	○	×
フィルム加工性		○	○	○	×

【0053】

【発明の効果】

本発明の熱硬化性樹脂組成物と溶媒とからなる接着剤は、支持基材への塗布性、操作性、流動性およびフィルム加工性に優れる。また、本発明の接着性フィルムは、薄膜においても接着性に優れる。さらに、該接着性フィルムに被着体を積層し熱硬化せしめると、接着性およびハンダ耐熱性に優れ、接着剤層が低弾性率である積層体を得られる。

このような優れた特性を利用して、本発明の積層体は、例えば、半導体封止材料、太陽電池やEL（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシートおよび基板間の層間絶縁層、プリ

ント配線板のソルダーレジストなどに使用し得る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フィルム加工性に優れた、フェノール樹脂とエポキシ基含有エチレン系共重合体とからなる熱硬化性樹脂組成物；被着体との接着性に優れた、該組成物を接着剤層として含有する接着性フィルム；ハンダ耐熱性に優れた、該接着性フィルムと被着体とを積層し熱硬化して得られる積層体を提供する。

【解決手段】 下記（Ａ）および（Ｂ）成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

（Ａ）：アルキル置換基を有するフェノールノボラック、脂肪族二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物、および、脂肪族二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物から選ばれる少なくとも１種類のフェノール樹脂。

（Ｂ）：エポキシ基含有エチレン系共重合体

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.